

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. August 2004 (12.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/067164 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 8/06, 19/00

(72) Erfinder; und

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/000977

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÜTLHUBER, Friedrich [DE/DE]; Gartenstrasse 4, 94526 Metten (DE). LEHR, Manfred [DE/DE]; Leebstrasse 11, 94469 Deggendorf (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Januar 2003 (31.01.2003)

(74) Anwalt: PAUSTIAN, Othmar; Boeters & Lieck, Widenmayerstrasse 36, 80538 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

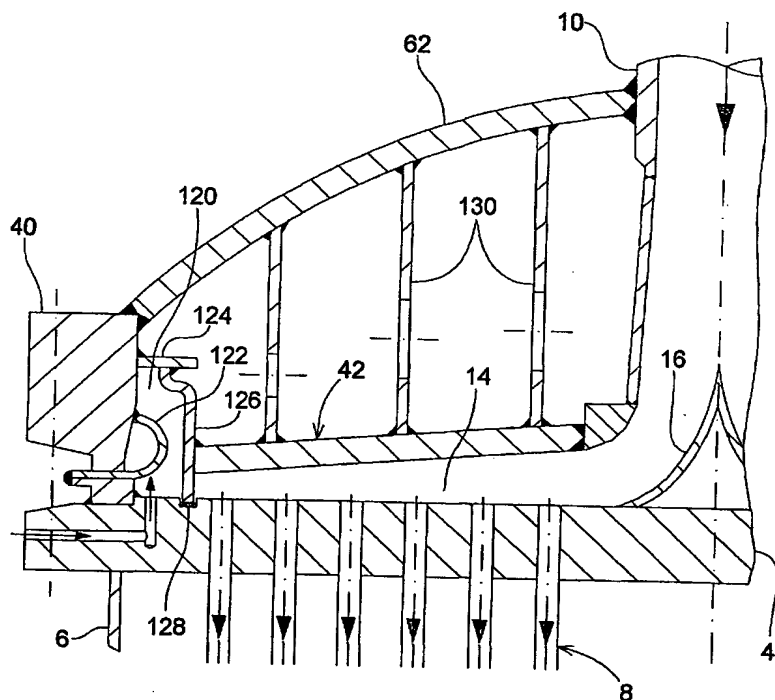
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TUBULAR REACTOR FOR CARRYING OUT CATALYTIC GAS-PHASE REACTIONS AND METHOD FOR OPERATING SAID REACTOR

(54) Bezeichnung: MANTELROHRREAKTOR ZUR DURCHFÜHRUNG KATALYTISCHER GASPHASENREAKTIONEN UND VERFAHREN ZUM BETREIBEN EINES SOLCHEN



(57) Abstract: The invention relates to a tubular reactor for carrying out catalytic gas-phase reactions, containing a catalyst tube bundle (8) that is traversed by the relevant reaction gas mixture, is filled with a catalyst, extends between two tube sheets (4, 148) and around which flows a heat transfer medium contained within a surrounding reactor jacket (6). Said reactor also comprises gas entry and discharge hoods (2; 60) that cover the two tube sheets for supplying the relevant process gas to the catalyst tubes and for discharging the reacted process gas from the catalyst tubes. The reactor is characterised in that together with all the parts that come into contact with the process gas mixture, it is designed to have an appropriate strength for withstanding the deflagration and explosive pressures that are to be taken into account during its operation. The volume available to the process gas mixture prior to its entry into the catalyst tubes is restricted as much as possible in construction and flow engineering terms. The inventive reactor permits a higher charge of an explosion-critical component to be added

to the process gas that is to be treated in a risk-free, economical manner and an explosion-critical range in the current gas composition to be traversed during the start-up phase of the reactor.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

- *hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,*

**Veröffentlicht:**

- *mit internationalem Recherchenbericht*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(57) **Zusammenfassung:** Ein Mantelrohrreaktor zur Durchführung katalytischer Gasphasenreaktionen und mit einem von dem betreffenden Reaktionsgasgemisch durchströmten, eine Katalysatorfüllung aufweisenden, sich zwischen zwei Rohrböden (4, 148) erstreckenden und innerhalb eines umgebenden Reaktormantels (6) von einem Wärmeträger umspülten Kontaktrohrbündel (8) sowie die beiden Rohrböden überspannenden Gaseintritts- bzw. Gasaustrittshauben (2; 60) für die Zuführung des betreffenden Prozeßgases zu dem bzw. die Abführung des reagierten Prozeßgases von den Kontaktrohren kennzeichnet sich dadurch, daß er einschließlich seiner sämtlichen mit dem Prozeßgasgemisch in Berührung kommenden Teile festigkeitsmäßig entsprechend ausgelegt ist, für seine Betriebsweise in Rechnung zu stellenden Explosions- oder gar Detonationsdrücken standzuhalten. Vorzugsweise ist das dem Prozeßgasgemisch vor Eintritt in die Kontaktrohre zur Verfügung stehende Volumen nach konstruktiven und strömungstechnischen Gesichtspunkten geringstmöglich gehalten. Mit dem betreffenden Reaktor kann auf risikolose und dazu noch ökonomisch Weise die Beladung des zur Verarbeitung gelangenden Prozeßgases mit einer explosionskritischen Komponente gesteigert und dazu noch beim Anfahren des Reaktors ein explosionskritischer Bereich in der momentanen Gaszusammensetzung durchfahren werden.

## Mantelrohrreaktor zur Durchführung katalytischer Gasphasenreaktionen und Verfahren zum Betreiben eines solchen

Die Erfindung betrifft einen Mantelrohrreaktor gemäß Gattungsbegriff des Patentanspruchs 1 sowie ein Verfahren zum Betreiben eines solchen Reaktors.

Ein derartiger Mantelrohrreaktor ist etwa aus DE 100 21 986.1 bekannt. In diesem besonderen Fall allerdings wird im Bestreben, ein Explosionsrisiko herabzusetzen, eine explosionskritische Komponente des in dem Reaktor zur Reaktion gebrachten Prozeßgases zum Teil erst unmittelbar vor oder in den Reaktionsrohren zugesetzt. Ferner ist das dieser Komponente bis dahin zur Verfügung stehende Volumen, etwa durch einen Einbau in eine ansonsten übliche, mehr oder weniger kalottenförmige Gas-eintrittshaube, gering gehalten. Diese Maßnahmen beruhen auf folgenden Erkenntnissen:

1) Um im Verhältnis zur Größe der Reaktoranlage eine möglichst große Produktionsleistung zu erzielen, ist es wünschenswert, die Beladung des Prozeßgases mit den explosionskritischen Komponenten, wie z.B. Sauerstoff und Kohlenwasserstoff, möglichst groß machen zu können.

2) Außer mit der Beladung nimmt das Explosionsrisiko zu mit der Dauer, während welcher die beiden Komponenten beieinander weilen..

Vorausgehend hat man sich gegenüber umfangreicheren Schäden beim eventuellen Auftreten von Explosionen durch den Einbau von Berstscheiben in Reaktoranlagen zu schützen gesucht. Will

man indessen die Beladung und damit die Ausbeute weiter steigern, so ist auf Grund des erhöhten Explosionsrisikos die Verwendung von Berstscheiben ungenügend. Der Ersatz der - an sich schon teuren - Berstscheiben im Explosionsfall erfordert verhältnismäßig langwierige Reparaturarbeiten und entsprechende Ausfallzeiten. Das Bersten von Berstscheiben ist verbunden mit einer nach außen gelangenden Druckwelle, die als Knall kilometerweit zu hören und schon deshalb vielfach untragbar ist. Dazu noch können schädliche Gase in die Umwelt austreten. Ferner ist das nach einer Explosion und dem dadurch notwendigen Ersatz von Berstscheiben jeweils erforderliche Wiederanfahren des Reaktors schwierig und zeitraubend, zumal zum Erreichen einer hohen Beladung im Betriebszustand beim Anfahren häufig darauf zu achten ist, daß das Durchschreiten eines Explosionsbereichs des in den Reaktor momentan eingespeisten Gasgemischs vermieden wird.

Ein solcher Explosionsbereich läßt sich in einem Zwei- oder Dreikomponentendiagramm darstellen, wie etwa in "Handbuch des Explosionsschutzes" von Henrikus Steen, Verlag WILEY-VCH, 1. Auflage (2000), Seite 332, angegeben, wobei die dritte Komponente ein zur Verdünnung zugesetztes Inertgas, wie zum Beispiel Stickstoff, ist. Es zeigt sich, daß Explosionsgefahr nur innerhalb eines darüber hinaus von Druck, Temperatur und Geometrie abhängigen fensterartigen Bereichs eines solchen Diagramms besteht.

Nach DE 198 06 810 A1 kann die Temperatur des gaseintrittseitigen Rohrbodens durch eine darauf aufgebrachte Wärmeisolationsschicht herabgesetzt werden, um schädliche Nebenreaktionen einschließlich Zündungen und Deflagrationen zu unterbinden.

EP 1 180 508 A1 lehrt, beim Anfahren eines Reaktors den Explosionsbereich durch ständige Messung und Änderung der Prozeßgaszusammensetzung zu umgehen, wobei zunächst ein Inertgas zugesetzt wird, das nach Einsetzen der Reaktion mehr und mehr durch bereits reagiertes Prozeßgas ersetzt wird.

Auf dieser Grundlage liegt der vorliegenden Erfindung in erster Linie die Aufgabe zugrunde, auf risikolose und dazu noch ökonomische Weise die Beladung des zur Verarbeitung gelangenden Prozeßgases weiter steigern zu können.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß gelöst mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1, wozu diejenigen der Unteransprüche beitragen.

Als zweites liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen erfindungsgemäßen Mantelrohrreaktor unter Ausnutzung seiner besonderen Eigenschaften wirtschaftlich zu betreiben. Diese Aufgabe ist gelöst durch einen jeden der Verfahrensansprüche 48 und 49.

Der erfindungsgemäße Reaktor vermag zum einen selbst mit explosionskritischer Beladung des zur Verarbeitung gelangenden Prozeßgases sicher betrieben zu werden, zum anderen beim Anfahren einen zündfähigen Bereich zu durchfahren, was den Anfahrprozeß erheblich erleichtert und beschleunigt.

Für die nachfolgenden Betrachtungen ist zu unterscheiden zwischen einer Explosion (englisch: deflagration) und einer Detonation (englisch: explosion oder auch detonation) - worauf allerdings in der vorgenannten, auf einer Übersetzung aus dem Japanischen beruhenden Literaturstelle EP 1 180 508 A1 nicht geachtet ist -). Im Gegensatz zu einer Explosion, die an einer

Stelle einsetzt und eine sich mit Unterschallgeschwindigkeit fortpflanzende Druckwelle hervorruft, ist eine Detonation ein erheblich plötzlicherer und entsprechend heftigerer Vorgang, der neben einer zumeist noch spezielleren Gasmischung eine vorausgehende Explosion voraussetzt, die sich über eine bestimmte, konstruktionsabhängige Anlaufstrecke entwickeln kann.

Nachfolgend werden nun einige Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der begleitenden Zeichnungen genauer beschrieben. Von diesen letzteren zeigt:

Fig. 1 einen gaseintrittsseitigen Rohrboden samt Gaseintrittshaube eines erfindungsgemäßen Mantelrohrreaktors in einem halben Längsschnitt,

Fig. 2 einen Querschnitt durch den Randbereich des in Fig. 1 gezeigten Rohrbodens in Höhe der Linie II-II von Fig. 1,

Fig. 3 und Fig. 4 Details ähnlich denjenigen nach Fig. 1 und 2, jedoch bei einer Ausführungsform mit einem Einbau in eine konventionelle Gaseintrittshaube für die Zuführung des Prozeßgases,

Fig. 5 einen halben Längsschnitt ähnlich demjenigen von Fig. 1 durch den gaseintrittsseitigen Rohrboden, eine konventionelle, schalenförmige Gaseintrittshaube und einen darin vorgesehenen Einbau ähnlich demjenigen von Fig. 3,

Fig. 6a) bis Fig. 6f) jeweils eine Ausführungsform einer teildurchlässigen Dichtung, wie sie in Fig. 5 zu erkennen ist, in größerem Maßstab,

Fig. 7 eine ähnliche Darstellung wie Fig. 5, jedoch bei einer anderen Ausführungsform,

Fig. 8 ein Schema einer innerhalb eines erfindungsgemäßen Mantelrohrreaktors angeordneten Abstützung für vor allem den gas-eintrittsseitigen Rohrboden,

Fig. 9 ein Schema einer Gaseintrittshaube ähnlich derjenigen von Fig. 5 mit daran vorgesehenen Kühl- und/oder Heizmitteln.

Fig. 10 eine ähnliche Darstellung wie Fig. 7 mit hinsichtlich des dem Reaktor zugeführten Prozeßgasstromes vorausgehenden Einrichtungen, und

Fig. 11 ein Schema einer alternativen Prozeßgaszuführung in Verbindung mit einer Gaseintrittshaube gemäß Fig. 1.

Fig. 1 zeigt etwas schematisch das Gaseintrittsende eines erfindungsgemäßen Mantelrohrreaktors für die Durchführung katalytischer Gasphasenreaktionen im explosions- oder gar detonationskritischen Bereich. Genauer gesagt sind in Fig. 1 eine besonders gestaltete Gaseintrittshaube 2, der darunterliegende Rohrboden 4, der daran anschließende Reaktormantel 6, ein hier nur gestrichelt angedeutetes ringförmiges Kontaktrohrbündel 8 und ein in die Gaseintrittshaube 2 mündender Gaseintrittsrohrstutzen 10 zu erkennen. In üblicher Weise ist das Rohrbündel 8, das eine geeignete Katalysatorfüllung enthält, innerhalb des Reaktormantels 6 von einem - im Betrieb jedenfalls - flüssigen Wärmeträger umspült, über den entlang den Kontaktrohren ein geeignetes Temperaturprofil aufrechterhalten und überschüssige Reaktionswärme abgeführt wird.

Wie aus Fig. 1 weiter erkennbar, ist die Gaseintrittshaube 2, abgesehen von einem massiven, ihrer Anbringung und Abdichtung an dem Rohrboden 4 dienenden peripheren Bund 12, verhältnismäßig flach und in etwa trompetenschallbecherartig ausgebildet, so daß sich zwischen ihr und dem Rohrboden 4 ein flacher Gasverteilungsraum 14 ergibt, der sich stetig, d.h. ohne Absätze, Knickstellen oder dergl., an den Gaseintrittsrohrstutzen 10 anschließt. Die Anbringung der Gaseintrittshaube 2 an dem Rohrboden 4 erfolgt über hier nur andeutungsweise dargestellte ringsherum, angeordnete Schraubbolzen.

Der Gasverteilungsraum 14 wird so dimensioniert, daß das über ihn den Kontaktrohren zugeführte Prozeßgas möglichst gleichförmig, d.h. insbesondere verwirbelungs- wie aber auch verweilfrei den Kontaktrohren zufließt. Dabei kann die Bemessung des Gasverteilungsraumes etwa eine solche sein, daß die Radialstromkomponente oder aber der statische Druck in dem Prozeßgas in Radialrichtung konstant bleibt. Auch Mischformen sind denkbar wie andererseits die trompetenschallbecherartige Form der Gaseintrittshaube 2 auch durch mehr oder weniger konische Ringelemente (nicht gezeigt) angenähert sein kann. Zur Herstellung der Stetigkeit des Gasstromes am Eintritt in den Gasverteilungsraum 14 ist dort, unterhalb des Gaseintrittsrohrstutzens 10 und auf dem Rohrboden 4 aufsitzend, ein dornenförmiger Strömungsleitkörper 16 angeordnet, der zugleich einen Verdränger bildet, um das Gas an einem frontalen Auftreffen auf der Mitte des Rohrbodens 4 zu hindern. Die Minimalhöhe des Gasverteilungsraumes 14 wird in dem gezeigten Beispiel von einem Dichtungsring 18 definierter Stärke bestimmt, mit dem der Gasverteilungsraum 14 nach außen zu abgedichtet ist. Sie wird im Zuge der Planung des Reaktors festgelegt und muß jedenfalls so groß sein, daß sie an keiner Stelle des Reaktorumfangs, etwa auf Grund von Unebenheiten an Haube 2 und/oder Rohrboden



4, zu null wird. Erforderlichenfalls müssen Haube und/oder Rohrboden an der nämlichen Stelle planbearbeitet werden.

Da sich indessen radial außerhalb der äußersten Kontaktrohre, wie zum Beispiel 20, ein Totvolumen 22 innerhalb des Gasverteilungsraumes 14 konstruktiv kaum vermeiden läßt, ohne den Gaseintritt in die äußersten Kontaktrohre zu behindern, und ein solches Totvolumen zu einem ungewollten Verweilen des Prozeßgases führen würde, sind an dieser Stelle Maßnahmen getroffen, um das Prozeßgas aus dem Totvolumen 22 zu verdrängen oder zumindest auf eine explosionsunkritische Zusammensetzung zu "verdünnen". Dies geschieht durch Einblasen eines in bezug auf die zu befürchtende Explosionsreaktion inaktivierenden Gases. Ein solches kann ein Inertgas sein, wie etwa  $N_2$ , ein im Verlauf der betriebsmäßig durchgeführten Reaktion anfallendes Beiprodukt, wie etwa  $CO_2$ , zuweilen einfach Luft oder auch ein Gemisch solcher Gase.

Gemäß Fig. 1 wird das betreffende Gas - nachfolgend Spülgas genannt - über eine Ringleitung 24 an der Peripherie des Rohrbodens 4, davon nach innen zu abzweigende Stichkanäle 26 in regelmäßigen Abständen entlang dem Umfang des Rohrbodens 4 und von den Stichkanälen 26 nach oben abzweigende Düsenbohrungen 28 eingeblasen.

Wie in Fig. 2 zu erkennen, sind die Düsenbohrungen 28 in Umfangsrichtung des Rohrbodens 4 geneigt, um dem daraus austretenden Gas eine radiale Strömungskomponente zu vermitteln und auf diese Weise das gesamte Totvolumen 22 zu durchspülen.

Die Figuren 3 und 4 zeigen eine andere Ausführungsform des Gaseintrittsendes eines Mantelrohrreaktors nach der Erfindung. Hier ist innerhalb einer insoweit üblichen schalenförmigen

Gaseintrittshaube, von der nur der Rand 40 dargestellt ist, ein den Gasverteilungsraum 14 begrenzender Einbau 42 zu erkennen. - Soweit die hier wie im folgenden dargestellten Teile mit denen nach Fig. 1 und 2 identisch sind, tragen sie die gleichen Bezugszahlen.

In weiterer Abweichung von dem vorausgehend beschriebenen Ausführungsbeispiel umgibt hier eine Ringleitung 44 für in das Totvolumen 22 einzuführendes Spülgas den Rand 40 der Gaseintrittshaube, und entsprechend sind Stichkanäle 46 vergleichbar den Stichkanälen 26 radial durch den Rand 40 hindurchgeführt. Die Stichkanäle 46 münden in innenseitig an dem Rand 40 angebrachten Düsenaufsätzen 48 mit tangential gerichteten Düsen 50 für den Gasaustritt, wiederum, um das Totvolumen 22 möglichst vollständig zu spülen.

Fig. 5 zeigt eine Anordnung insoweit ähnlich derjenigen nach Fig. 3 als auch hier ein Einbau 42 innerhalb einer schalenförmigen Gaseintrittshaube vorgesehen ist. Wie ersichtlich, ist der Einbau 42 frei hängend an der Gaseintrittshaube 60, genauer gesagt deren Schale 62, mittels Stehbolzen 64 wie auch des Gaseintrittsrohrstutzens 10 verankert in einer Weise, daß ggf. in dem Gasverteilungsraum 14 auftretende Explosions- oder gar Detonationskräfte in die Schale 62 eingeleitet werden. Um diese Kräfte bestmöglich aufnehmen zu können, ist die Schale 62 kalottenförmig.

In diesem Ausführungsbeispiel ist der Einbau 42 aus einer schwach konischen Ringscheibe 66 und einem nach innen und unten abgerundeten Profilring 68 zusammengesetzt und an seinem Rand 70 über eine teildurchlässige Dichtung 72 auf dem Rohrboden 4 abgestützt, während die Gaseintrittshaube 60 außerhalb des Einbaus 42 von dem Spülgas für das Totvolumen 22 erfüllt

ist. Von dort tritt das Spülgas in einem Maße, wie es der Gaseintrittshaube 60 laufend über eine Leitung 74 zugeführt wird, über die teildurchlässige Dichtung 72 ringsherum gleichmäßig in das Totvolumen 22 ein.

Die Gaseintrittshaube 60, genauer gesagt deren massiver Rand 40, ist gegenüber dem Rohrboden 4 in diesem Beispiel über eine Art Schweißlippendichtung 76 abgedichtet, ähnlich wie in DE 44 07 728 C1 beschrieben. Indessen könnte auch hier wieder ein Dichtungsring wie der Dichtungsring 18 aus den vorausgehend beschriebenen Ausführungsbeispielen Verwendung finden. Zweckmäßigerweise steht das Spülgas gegenüber der Außenatmosphäre wie selbstredend auch gegenüber dem Gasverteilungsraum 14 unter Überdruck, um als Sperrmedium zu fungieren.

Die Figuren 6a) bis 6f) zeigen verschiedene gegenwärtig in Betracht gezogene Ausführungsformen für die teildurchlässige Dichtung 72 aus Fig. 5. Nach Fig. 6a) besteht die teildurchlässige Dichtung 72 aus einem Ring 80 von Haus aus kreisrunden oder auch bereits elliptischen Querschnitts aus einem porösen, schwach kompressiblen Material, wie zum Beispiel Graphitgewebe, der von einem ringförmigen Ansatz 82 des Einbaus 42 in eine entsprechende Ringnut 84 des Rohrbodens 4 gepreßt wird. Nach Fig. 6b) besteht die Dichtung 72 aus einem C-förmig profilierten, vorzugsweise metallenen Reifen 86, der auf seiner Außenseite, zum Rohrboden 4 hin, eine Vielzahl regelmäßig verteilter radialer oder auch etwas tangentialer Riefen 88 aufweist, nach Fig. 6c) aus einem massiven elastischen Dichtungsring 90 ähnlich etwa dem Dichtungsring 18 in Verbindung mit radialen oder auch etwas tangentialen Bohrungen 92 in einem Ansatz 94 ähnlich dem Ansatz 82 aus Fig. 6a). Nach Fig. 6d) wird die Dichtung 72 von einem mit radialen oder etwas tangentialen Riefen 96 versehenen Ring 98 im wesentlichen kreisförmig

migen Querschnitts aus Metall oder einem anderen hartelastischen Material gebildet, der in einer Ringnut 100 innerhalb eines Ansatzes 102 ähnlich dem Ansatz 82 liegt. Nach den Figuren 6e) und 6f) finden Blechprofilringe 104 bzw. 106 abgewinkelten Querschnitts als Dichtung 72 Verwendung, die wiederum, wie aus Fig. 6e) ersichtlich, zum Rohrboden 4 hin Riefen, 108, ähnlich den Riefen 88 aufweisen können. Solche Profilringe können gegenüber einem einseitig wirksamen Überdruck nachgiebig sein, um so einen mehr oder weniger großen Durchtritts-querschnitt für das Spülgas freizugeben.

Fig. 7 zeigt eine Anordnung ähnlich derjenigen aus Fig. 5, bei der jedoch das Spülgas durch den Rohrboden 4 hindurch in einen ringförmigen Raum 120 zwischen einer Schweißlippendichtung 122 ähnlich der Schweißlippendichtung 76 und zwei dicht aneinanderschließenden Blechringen 124 und 126 radial außerhalb des Einbaus 42 eintritt. Der im wesentlichen zylindrische Blechring 126, der dicht am Rand des Einbaus 42 angebracht ist, reicht lose in eine Ringnut 128 des Rohrbodens 4 hinein, um so eine teildurchlässige Dichtung zum Gasverteilungsraum 14 hin zu bilden, ähnlich der teildurchlässigen Dichtung 72 aus Fig. 5. Die Stehbolzen 64 aus Fig. 5 sind in diesem Beispiel durch durchbrochene zylindrische Bleche 130 ersetzt.

Fig. 8 zeigt wie der gaseintrittsseitige Rohrboden 4 für den Fall, daß im Gaseintrittsbereich doch einmal eine Explosion oder gar Detonation auftritt, zum Gasaustrittsende des Reaktors hin abgestützt sein kann. Im gezeigten Beispiel besteht eine entsprechende Abstützung 140 aus einem mehrflügeligen Metallbauteil, im wesentlichen gebildet von zwei stehend kreuzweise angeordneten Blechen 141, die - vorzugsweise lose - in entsprechende Nuten 142 auf der Unterseite des Rohrbodens 4 eingreifen und in entsprechenden radialen Gassen des Rohrbün-

dels 8 Platz finden. Zusätzlich kann das Zentrum des Rohrbodens 4, wie gezeigt, innerhalb des rohrfreien Mittelbereichs 144 nahe der Berohrung durch schräge Streben oder einen Blechkegel 146 an den Blechen 141 abgestützt sein. Dies erlaubt es unter Umständen mit nur einem Blech 141 auszukommen, womit sich dann u.a. auch zwei rohrfreie Gassen einsparen lassen. An die Stelle des Blechkegels 146 könnte auch ein zylindrisches, prismatisches oder pyramidenförmiges Metallbauteil treten.

Die Abstützung 140 kann, muß jedoch nicht, wie gezeigt, bis zum gasaustrittsseitigen Rohrboden 148 - oder einer Trennscheibe - durchlaufen. Auf jeden Fall aber muß sie in der Lage sein, die Abstützkräfte in den Reaktormantel 6 einzuleiten. Zum Ausgleich unterschiedlicher Wärmedehnungen können Bleche die Bleche wie 141, vor allem in der Nähe des gaseintrittsseitigen Rohrbodens 4, längsgerichtete Spannungsentlastungsschlitze 150 sowie an ihrem Anschluß an den Reaktormantel 6 entsprechende Aussparungen 152 aufweisen. Im übrigen können sie, wo immer dies aus strömungstechnischen Gesichtspunkten oder wegen Gewichtseinsparung zweckmäßig sein mag, durchbrochen oder durch eine Gerüstkonstruktion ersetzt sein. Ein Aufsitzen der Abstützung 140 auf dem gasaustrittsseitigen Rohrboden 148 hat nicht zuletzt den Vorteil, daß dann auch dieser letztere gegenüber Explosionsdruckkräften abgestützt ist, die sich durch die Berohrung hindurch dem Gasaustrittsraum mitteilen oder dort durch Nachzündung entstehen können.

Gemäß DE 198 06 810 A1 kann der gaseintrittsseitige Rohrboden 4 wärmeisoliert sein (nicht gezeigt), um den Gasverteilungsraum 14 "kühl" zu halten und auch damit eine Explosions- oder gar Detonationsneigung herabzusetzen.

Fig. 9 sieht zum gleichen Zweck - bei einer Anordnung ähnlich derjenigen aus Fig. 5 oder 7 - an diversen Stellen in und an der Gaseintrittshaube 2 Kühlmittelkanäle 160 vor, die jedoch auch, insbesondere beim Anfahren des Reaktors, als Heizmittelkanäle dienen und im übrigen dazu beitragen können, Wärmespannungen abzubauen.

Fig. 10 zeigt das Gaseintrittsende 170 eines Mantelrohrreaktors gemäß Fig. 7 mit vorausgehenden Mitteln zur Aufbereitung des Prozeßgases. In dem gezeigten Beispiel wird in eine Hauptzuleitung 172 für eine geeignet temperierte und unter geeignetem Druck stehende Prozeßgasgrundkomponente wie z.B. Luft, den sogenannten Hauptstrom, an einer beliebigen Stelle 174 eine zweite Prozeßgaskomponente, wie z.B. ein Kohlenwasserstoffgas, in einer Menge eingespeist, die noch kein explosionsfähiges Gemisch ergibt, während weitere Teilmengen der zweiten oder auch weitere Prozeßgaskomponenten bei 176 und 178 im Anschluß an eine Rückschlagventilanordnung 180 zugesetzt werden. Spätestens nach der Einspeisungsstelle 178 befindet sich das Prozeßgas im explosiblen Bereich.

Die gesamten zugeführten Prozeßgaskomponenten werden anschließend mittels mehrerer aufeinanderfolgender Mischer 182, 184 und 186 schonend, d.h. beispielsweise unter weitgehender Vermeidung von Turbulenzen, in mehreren Koordinaten vermischt. Dabei wird zudem bei der Leitungsführung auf die Vermeidung von Unstetigkeiten geachtet. Auch ist die Leitung 188 zwischen Rückschlagventilanordnung 180 und Gaseintrittshaube 2 so kurz wie möglich gehalten, um der Entstehung hoher Explosionsdrücke vorzubeugen. Das gilt vor allem dann, wenn ein Detonationsanlauf zu befürchten ist. Die Rückschlagventilanordnung 180 verhindert, daß eine ggf. in der Leitung 188 oder anschließend entstehende Druckwelle sich in die Zuleitung 172 hinein fort-

setzen und in den diese speisenden Organen Schaden anrichten kann. Die Rückschlagventilanordnung 180 befindet sich in einer Kammer 190, die zugleich ein erwünschtes Druckentspannungsvolumen für eine solche Druckwelle bildet. Die Kammer 190 kann eine weitgehend beliebige Gestalt und ein nach oben hin weitgehend beliebiges Volumen besitzen, ebenso wie auch weitere Kammern an der nämlichen Stelle hinzutreten können. Gewünschtenfalls kann im übrigen auch auf die erste Einspeisungsstelle, 174, zweckmäßigerweise noch vor der Rückschlagventilanordnung 180, bereits ein Mischer folgen (nicht gezeigt). Indessen kann die Einspeisungsstelle 174 weit vor der Rückschlagventilanordnung 180 liegen, um bereits auf diese Weise eine gute Durchmischung zu erreichen. Andererseits kann ggf. im Anschluß an die Rückschlagventilanordnung 180 eine einzige zusätzliche Einspeisungsstelle wie z.B. 176 und ein einziger Mischer genügen.

Es versteht sich, daß die Rückschlagventilanordnung 180, die Kammer 190, die Leitung 188 samt darin enthaltenen Mischern 182 - 186 und Einspeisungsorganen wie auch der Reaktor selbst festigkeitsmäßig dafür ausgelegt sein müssen, dem schlimmstenfalls darin bzw. daran auftretenden Explosions- bzw. Detonationsdruck standzuhalten. Dies gilt, wie gesagt, trotz der vorausgehend beschriebenen Maßnahmen, um Detonationen wie auch bereits Explosionen möglichst zu vermeiden.

Fig. 11 zeigt eine Anordnung prinzipiell ähnlich derjenigen nach Fig. 10, allerdings in Verbindung mit einer Gaseintrittshaube 2 gemäß Fig. 1 und unter Weglassung von Mischern sowie einer Krümmung in der Leitung 188, die in diesem Fall besonders kurz ausfällt. Mischer führen in jedem Fall zu Störungen der Gasströmung, womit das betreffende Prozeßgas explosionsanfällig wird. Für die Herstellung besonders explosionskriti-

scher Prozeßgasmische sucht man Mischer deshalb möglichst zu vermeiden. Ferner sucht man die für die Entwicklung einer Detonation in Betracht kommende Anlaufstrecke zu verkürzen.

Nach Fig. 11 nun ist die Rückschlagventilanordnung 180 zentral über der Gaseintrittshaube 2 auf der Achse des Gaseintrittsrührstutzens 10 angeordnet und anstelle der beiden Einspeisungsstellen 176 und 178 aus Fig. 10 eine einzige Feineindüsenstelle bzw. -vorrichtung 192 vorgesehen, während Mischer fehlen. Die Feineindüsenvorrichtung 192 weist eine Vielzahl, d.h. mindestens 5, vorzugsweise jedoch 50 pro m<sup>2</sup> oder noch mehr, über den Leitungsquerschnitt verteilter Eindüsenorgane 194 auf, die mit Düsen und individuellen Drosselorganen versehen ähnlich den Eindüsenorganen am Kontaktrohereintritt nach DE 100 21 986 A1 ausgebildet sein können und/oder der eingedüsten Prozeßgaskomponente einen Drall zu vermitteln vermögen. Auf diese Weise läßt sich die Einspeisung der zweiten Prozeßgaskomponente, wie z.B. eines Kohlenwasserstoffs, so fein verteilt und regelmäßig vornehmen, daß sich Mischer für die Herstellung eines homogenen Prozeßgasstromes erübrigen.

Prinzipiell kann die eingedüste Prozeßgaskomponente in flüssiger wie in gasförmiger Form, kalt oder aufgeheizt, vorliegen. Bei flüssiger Form ist es denkbar, sie mittels eines Inertgases einzublasen. So oder so kann die Eindüsenung mit hohem Druck erfolgen, um eine Teilverdampfung, verbunden mit einem Strahl-aufreißen, herbeizuführen, ähnlich wie es auch bei der Kraftstoffzuführung zum Zylinderraum von Verbrennungsmotoren praktiziert wird.



Der Eindüsbungsbereich kann mit einer Mantelheizung ausgestattet sein, und entsprechend können die Zuführungsrohre für die zweite Prozeßkomponente beheizt oder wärmeisoliert sein.

Die Festigkeitsbemessung der Reaktorkomponenten hängt von Art und Konzentration der zu verarbeitenden Stoffe ab. Sie wird gewöhnlich für den stationären Betriebsfall vorgenommen. Beim Anfahren eines Mantelrohrreaktors der vorausgehend beschriebenen Art achtet man folglich darauf, daß zu keiner Zeit die für den Betrieb veranschlagte Explosionsstärke überschritten wird. Man startet in der Regel mit nur einer, d.h. der jeweiligen Prozeßgasgrundkomponente (Hauptstrom). Ist ein bestimmter Massenstrom hiervon erreicht, so gibt man die zweite Prozeßgaskomponente hinzu. Wird im Betrieb von der Anlage selbst ein Inertgas, wie z.B. CO<sub>2</sub>, erzeugt, so kann das Anfahren unter dessen Heranziehung im wesentlichen nach EP 1 180 508 A1 erfolgen. Ob beim Anfahren zusätzlich ein Inertgas zuzuführen ist oder ob die Explosions- bzw. Detonationsheftigkeit etwa allein durch Variation von Druck und Temperatur auf den Betriebsfall reduziert werden kann, richtet sich nach der Verfahrensauslegung.

Wie eingangs bereits erwähnt, kann und darf das Anfahren bereits in den zündfähigen Bereich führen. Wie im Betrieb sind auch beim Anfahren neben der Prozeßgaszusammensetzung weitere Parameter, so vor allem Druck und Temperatur, zu berücksichtigen. Beide nehmen Einfluß auf das Explosions- wie auch das Detonationsverhalten. Denkbar ist, während des Anfahrens Druck und Temperatur zu variieren. So kann etwa beim Anfahren der Druck reduziert werden, während die Temperatur im Gasverteilungsraum 14 angehoben wird. Spätestens gegen Ende der Anfahrphase werden beide dann auf die vorgesehenen Betriebswerte gebracht.

Wird ein Mantelrohrreaktor im unteren Explosionsbereich, d.h. mit nur geringem Explosionsrisiko und geringem in Rechnung zu stellendem Explosionsdruck, betrieben und wird dabei dem Hauptstrom ein Recyclegas aus dem Reaktor als Inertgas zugesetzt, so kann das Anfahren beispielsweise folgendermaßen erfolgen:

Zunächst wird über die Hauptzuleitung 172 als Hauptstrom Luft bzw. Sauerstoff zugeführt. Dann beginnt man, etwa über die Eindüsungsvorrichtung 194 (Fig. 11), einen Kohlenwasserstoffstrom hinzuzugeben. Solange die Kohlenwasserstoffkonzentration gering ist, ist ein Explosionsrisiko nicht gegeben. Ebenso besteht das gewonnene Recyclegas im wesentlichen nur aus dem Stoff des Hauptstroms. Bei fortgeschrittenem Anfahrprozeß unter Zusatz von Kohlenwasserstoff wird bereits Reaktionsprodukt erzeugt, wodurch das Recyclegas schon einen Anteil Inertgas wie z.B. Kohlendioxid enthält. Im weiteren Verlauf des Anfahrprozesses wird der Kohlenwasserstoffstrom verstärkt. Da der Hauptstrom dann aber bereits einen signifikanten Anteil des Inertgases enthält, wird zu keiner Zeit ein kritischer Zustand erreicht. Grundsätzlich versucht man auf solche Weise beim Anfahren den explosiblen Bereich zu vermeiden, um erst bei Erreichen genügender Prozeßstabilität in den Explosionsbereich einzutreten.

Prinzipiell gleiches gilt auch für einen Betrieb im oberen Explosionsbereich. Hier allerdings wird in der Regel über die Zuleitung 172 der Kohlenwasserstoffstrom als Hauptstrom zugeführt, während etwa über die Eindüsungsvorrichtung 194 Sauerstoff eingespeist wird.

Nach derzeitigem Kenntnisstand kann ein erfindungsgemäßer Mantelrohrreaktor mit Vorteil für Oxidations-, Hydrierungs-, Dehydrierungs-, Nitrierungs-, Alkylierungsprozesse und dergl. Verwendung finden und dabei vor allem für die Herstellung von Ketonen, Methylisobutylketon, Mercaptan, Isopren, Anthrachinon, o-Kresol, Ethylenhexan, Furfurol, Acetylen, Vinylacetat, Isopropylchlorid, Naphtalsäureanhydrid, Vinylchlorid, Oxoalkohol, Pyrotol, Styrol, Methansäurenitril, Polyphenylenoxid, Dimethylphenol, Pyridinaldehyd, Therban, Alphaolefinen, Vitamin B6, Blausäure, Anilin, Methansäurenitral, Difluormethan, 4-Methyl-2-Pentanon und Tetrahydrofuran sowie im besonderen die

- Oxidation von Dimethylbenzolen (m,o,p) zu den entsprechenden Mono- und Dialdehyden,
- Oxidation von Dimethylbenzolen (m,o,p) zu den entsprechenden Mono- und Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden,
- Oxidation von Trimethylbenzolen zu den entsprechenden Mono-, Di- und Trialdehyden,
- Oxidation von Trimethylbenzolen zu den entsprechenden Mono-, Di- und Tricarbonsäuren bzw. deren Anhydriden,
- Oxidation von Durol zu Pyromellithsäureanhydrid,
- Oxidation von gamma- bzw. beta-Picolin zu gamma- bzw. beta-Picolincarbaldehyd,
- Oxidation von gamma- bzw. beta-Picolin zu Isonicotinsäure bzw. Nicotinsäure,
- Oxidation von Propen zu Acrolein,
- Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure,
- Oxidation von Propan zu Acrolein,
- Oxidation von Propan zu Acrylsäure,
- Oxidation von Butan zu MSA,
- Oxidation von Raffinat zu MSA,
- Oxidation von i-Buten zu Methacrolein,
- Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure,

Oxidation von Methacrolein zu Methylmethacrylat,  
Oxidation von i-Butan zu Methacrolein,  
Oxidation von i-Butan zu Methacrylsäure,  
Ammonoxidation von Dimethylbenzolen (m,o,p) zu den entsprechenden Mono- und Dinitrilen,  
Ammonoxidation von Trimethylbenzolen zu den entsprechenden Mono- und Di- bzw. Trinitrilen,  
Ammonoxidation von Propan zu Acrylnitril,  
Ammonoxidation von Propen zu Acrylnitril,  
Ammonoxidation von beta-Picolin zu 3-Cyanopyridin,  
Ammonoxidation von gamma-Picolin zu 4-Cyanopyridin,  
Oxidation von Methanol zu Formaldehyd,  
Oxidation von Naphthalin und/oder O-Xylol, ggf. im Mischbetrieb, zu Phthalsäureanhydrid,  
Oxidation von Ethan zu Essigsäure,  
Oxidation von Ethanol zu Essigsäure,  
Oxidation von Geraniol zu Citral,  
Oxidation von Ethen zu Ethylenoxid,  
Oxidation von Propen zu Propylenoxid,  
Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor,  
Oxidation von Glykol zu Glyoxal und  
Hydrierung von MSA zu Butandiol.

### Patentansprüche

1. Mantelrohrreaktor zur Durchführung katalytischer Gasphasenreaktionen und mit einem von dem betreffenden Reaktionsgasgemisch durchströmten, eine Katalysatorfüllung aufweisenden, sich zwischen zwei Rohrböden (4, 148) erstreckenden und innerhalb eines umgebenden Reaktormantels (6) von einem Wärmeträger umspülten Kontaktrohrbündel (8) sowie die beiden Rohrböden überspannenden Gaseintritts- bzw. Gasaustrittshauben (2; 60) für die Zuführung des betreffenden Prozeßgases zu dem bzw. die Abführung des reagierten Prozeßgases von den Kontaktrohren, dadurch **gekennzeichnet**, daß er einschließlich seiner sämtlichen mit dem Prozeßgas in Berührung kommenden Teile festigkeitsmäßig entsprechend ausgelegt ist, um für seine Betriebsweise in Rechnung zu stellenden Explosions- oder gar Detonationsdrücken standzuhalten.

2. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß das dem Prozeßgas vor seinem Eintritt in die Kontaktrohre zur Verfügung stehende Volumen nach konstruktiven und strömungstechnischen Gesichtspunkten geringstmöglich gehalten ist.

3. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß in dem dem Prozeßgas vor Eintritt in die Kontaktrohre zur Verfügung stehenden Volumen Toträume, in denen das Prozeßgas ganz oder teilweise zur Ruhe kommen könnte, so weit wie nach konstruktiven und strömungstechnischen Gesichtspunkten möglich, vermieden sind.

4. Mantelrohrreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß dort, wo innerhalb des dem Prozeßgas vor Eintritt in die Kontaktrohre zur Verfügung stehenden

Volumens Toträume, in denen das Prozeßgas ganz oder teilweise zur Ruhe kommen würde, nach konstruktiven und strömungstechnischen Gesichtspunkten unvermeidlich sind, ein in bezug auf die betreffende Reaktion inertes Spülgas eingeblasen wird.

5. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß Spülgas am Rand des gaseintrittsseitigen Rohrbodens (4) radial ausserhalb des Kontaktrohrbündels (8) eingeblasen wird.

6. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß das betreffende Spülgas mit einer tangentialen Strömungskomponente eingeblasen wird.

7. Mantelrohrreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß in der Zuführung zumindest des bereits reaktionsfertigen Prozeßgases Umlenkungen und vor allem Unstetigkeiten so weit wie möglich vermieden sind.

8. Mantelrohrreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Gaseintrittshaube (2) flach trichterförmig und mit zentralem Gaseintritt ausgebildet ist.

9. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 8, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Gaseintrittshaube (2) zumindest annähernd trompetenschallbecherartig abgerundet und sich zum Rand hin abflachend ausgebildet ist.

10. Mantelrohrreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch **gekennzeichnet**, daß in einer insoweit herkömmlichen, schalenförmigen Gaseintrittshaube (60) coaxial ein flacher trichterförmiger Einbau (42) angeordnet ist, von dem eine zentrale Durchbrechung abgedichtet mit dem Gaseintritt in Verbin-

dung steht und dessen Rand zum Rand des gaseintrittsseitigen Rohrbodens (4) hin abgedichtet ist.

11. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 10, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Einbau (42) zumindest annähernd trompetenschallbecherartig abgerundet und sich zum Rand hin abflachend ausgebildet ist.

12. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 10 oder 11, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Einbau (42) an mehreren, vorzugsweise regelmäßig verteilten Stellen an der Gaseintrittshaube (60) abgestützt ist.

13. Mantelrohrreaktor nach einem der Ansprüche 10 bis 12 in Verbindung mit Anspruch 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Abdichtung (72) am Rand des Einbaus (42) beschränkt gasdurchlässig ist und das betreffende Spülgas über sie eingeblasen wird.

14. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 13, dadurch **gekennzeichnet**, daß die betreffende Abdichtung (72) aus einem teildurchlässigen Material wie z.B. Graphitgewebe besteht.

15. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 13, dadurch **gekennzeichnet**, daß die betreffende Abdichtung (72) diskrete Gasdurchtrittskanäle wie z.B. Bohrungen (92) oder Riefen (88; 96; 108) aufweist.

16. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 13 oder 14, dadurch **gekennzeichnet**, daß die betreffende Abdichtung (72) aus einem ggf. gegen Überdruck nachgiebigen Profil (86; 104; 106) besteht.

17. Mantelrohrreaktor nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch **gekennzeichnet**, daß die betreffende Abdichtung (72) außenseitig mit einem Raum in Verbindung steht, durch den hindurch das Spülgas zugeführt wird.
18. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 17, dadurch **gekennzeichnet**, daß der betreffende Raum von einer radial inneren Dichtung (72) und einer radial äußeren Dichtung (76) begrenzt ist.
19. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 18, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Spülgas gegenüber der Außenatmosphäre unter Überdruck steht.
20. Mantelrohrreaktor nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch **gekennzeichnet**, daß der betreffende Raum im wesentlichen aus dem Restvolumen der Gaseintrittshaube (60) besteht.
21. Mantelrohrreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Gaseintrittshaube (2; 60), der gaseintrittsseitige Rohrboden (4) und/oder, soweit vorhanden, der betreffende Einbau (42) untereinander über eine Schweißlippendichtung (76; 122) in Verbindung stehen.
22. Mantelrohrreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Gaseintrittshaube (2; 60) am Rand des gaseintrittsseitigen Rohrbodens (4) mittels ringsherum angeordneter Schraubbolzen befestigt ist.
23. Mantelrohrreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Gaseintrittshaube (2; 60) und/oder deren Einbau (42) kühlbar und/oder beheizbar ist.



24. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 23, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Gaseintrittshaube (2; 60) und/oder deren Einbau (42) von einem Kühl- bzw. Heizmedium durchströmbare Kanäle (160) aufweist.
25. Mantelrohrreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß auf dem gaseintrittsseitigen Rohrboden (4), zum Gaseintritt hin gerichtet, ein sich nach dort-hin verjüngender, dornförmiger Strömungsleitkörper (16) ange-ordnet ist.
26. Mantelrohrreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß der gaseintrittsseitige Rohrboden (4) in Richtung zu dem gasaustrittsseitigen Rohrboden (148) am Reaktormantel (6) abgestützt ist.
27. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 26, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Abstützung zumindest teilweise aus einem in bezug auf die Reaktorlängsmittelachse mehrflügeligen Metallbauteil besteht.
28. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 26 oder 27, dadurch **ge-kennzeichnet**, daß das Metallbauteil im wesentlichen aus mindestens einem diagonal angeordneten Blech (141) besteht.
29. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 27 oder 28 und mit ring-förmigem Kontaktrohrbündel (8), dadurch **gekennzeichnet**, daß die Abstützung teilweise aus einem zusätzlichen im wesentlichen zylindrischen, prismatischen, konischen oder pyramidenförmigen Metallbauteil im rohrfreien Innenraum des Kontaktrohrbündels besteht, das sich seinerseits an dem mehrflügeligen Metallbauteil abstützt.

30. Mantelrohrreaktor nach einem der Ansprüche 26 bis 29, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Abstützung eine Mehrzahl längsgerichteter Spannungsentlastungsschlitze (150) und/oder -aussparungen (152) aufweist.
31. Mantelrohrreaktor nach einem der Ansprüche 26 bis 30, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Abstützung sich bis zum gasaustrittsseitigen Rohrboden (148) hin erstreckt.
32. Mantelrohrreaktor nach einem der Ansprüche 26 bis 31, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Abstützung lose an dem jeweiligen Rohrboden (4; 148) anliegt.
33. Mantelrohrreaktor nach einem der Ansprüche 26 bis 32, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Abstützung in eine Aussparung (142) des betreffenden Rohrbodens (4; 148) eingreift.
34. Mantelrohrreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß der gaseintrittsseitige Rohrboden (4) wärmeisoliert ist.
35. Mantelrohrreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Gaseintrittshaube (2; 60) gaszuführungsmäßig aufeinanderfolgend eine erste Einspeisungsstelle (174) für eine einer ersten Prozeßgaskomponente zuzusetzende zweite Prozeßgaskomponente, ggf. gefolgt von einem Mischer, und sodann mindestens eine weitere Einspeisungsstelle (176, 178; 192) für den Rest der zweiten oder eine weitere Prozeßgaskomponente vorausgehen.
36. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 35, dadurch **gekennzeichnet**, daß auf zumindest die letzte Einspeisungsstelle (178) mindestens ein Mischer (182, 184, 186) folgt.

37. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 35 oder 36, dadurch **gekennzeichnet**, daß zumindest eine zweite Einspeisungsstelle von einer Feineindüsungsvorrichtung (192) mit einer Mehrzahl über den Kanalquerschnitt verteilten Eindüsungsorganen (194) gebildet wird.

38. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 37, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Eindüsungsorgane (194) mit individuellen Drosselorganen und/oder einen Drall vermittelnden Organen ausgestattet sind.

39. Mantelrohrreaktor nach einem der Ansprüche 35 bis 38, dadurch **gekennzeichnet**, daß zumindest eine der Einspeisungsstellen (174, 176, 178; 192) dazu ausgelegt ist, die betreffende Prozeßgaskomponente in flüssiger Form, ggf. aufgeheizt, aufzunehmen oder selbst aufzuheizen.

40. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 39, dadurch **gekennzeichnet**, daß die betreffende Einspeisungsstelle (174, 176, 178; 192) Mittel zum Einblasen der flüssigen Prozeßgaskomponente aufweist.

41. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 39 oder 40, dadurch **gekennzeichnet**, daß die betreffende Einspeisungsstelle (174, 176, 178; 192) in der Lage ist, die betreffende Prozeßgaskomponente zu zerstäuben und/oder zu verdampfen.

42. Mantelrohrreaktor nach einem der Ansprüche 35 bis 41, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Einspeisungsstelle (174, 176, 178; 192) und/oder ihre Zuführung Heizmittel aufweist und/oder wärmeisoliert ist.

43. Mantelrohrreaktor nach einem der Ansprüche 35 bis 42, dadurch **gekennzeichnet**, daß zwischen erster und zweiter Einspeisungsstelle (172, 174; 194) eine Rückschlagventilanordnung (180) vorhanden ist.
44. Mantelrohrreaktor nach einem der Ansprüche 35 bis 43, dadurch **gekennzeichnet**, daß zwischen erster und zweiter Einspeisungsstelle (174, 176) ein Druckentspannungsvolumen vorhanden ist.
45. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 44, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Druckentspannungsvolumen zumindest teilweise von einer die Rückschlagventilanordnung (180) aufnehmenden Kammer (190) gebildet wird.
46. Mantelrohrreaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß er für Oxidations-, Hydrierungs-, Dehydrierungs-, Nitrierungs-, Alkylierungsprozesse und dergl. Verwendung findet.
47. Mantelrohrreaktor nach Anspruch 45, dadurch **gekennzeichnet**, daß er für die Herstellung von Ketonen, Methylisobutylketon, Mercaptan, Isopren, Anthrachinon, o-Kresol, Ethylenhexan, Furfurol, Acetylen, Vinylacetat, Isopropylchlorid, Naphtalsäureanhydrid, Vinylchlorid, Oxoalkohol, Pyrotol, Styrol, Methansäurenitril, Polyphenylenoxid, Dimethylphenol, Pyridinaldehyd, Therban, Alphaolefinen, Vitamin B6, Blausäure, Anilin, Methansäurenitral, Difluormethan, 4-Methyl-2-Pentanon und Tetrahydrofuran sowie im besonderen die Oxidation von Dimethylbenzolen (m,o,p) zu den entsprechenden Mono- und Dialdehyden, Oxidation von Dimethylbenzolen (m,o,p) zu den entsprechenden Mono- und Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden,

Oxidation von Trimethylbenzolen zu den entsprechenden Mono-, Di- und Trialdehyden,  
Oxidation von Trimethylbenzolen zu den entsprechenden Mono-, Di- und Tricarbonsäuren bzw. deren Anhydriden,  
Oxidation von Durol zu Pyromellithsäureanhydrid,  
Oxidation von gamma- bzw. beta-Picolin zu gamma- bzw. beta-Picolincarbaldehyd,  
Oxidation von gamma- bzw. beta-Picolin zu Isonicotinsäure bzw. Nicotinsäure,  
Oxidation von Propen zu Acrolein,  
Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure,  
Oxidation von Propan zu Acrolein,  
Oxidation von Propan zu Acrylsäure,  
Oxidation von Butan zu MSA,  
Oxidation von Raffinat zu MSA,  
Oxidation von i-Buten zu Methacrolein,  
Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure,  
Oxidation von Methacrolein zu Methylmethacrylat,  
Oxidation von i-Butan zu Methacrolein,  
Oxidation von i-Butan zu Methacrylsäure,  
Ammonoxidation von Dimethylbenzolen (m,o,p) zu den entsprechenden Mono- und Dinitrilen,  
Ammonoxidation von Trimethylbenzolen zu den entsprechenden Mono- und Di- bzw. Trinitrilen,  
Ammonoxidation von Propan zu Acrylnitril,  
Ammonoxidation von Propen zu Acrylnitril,  
Ammonoxidation von beta-Picolin zu 3-Cyanopyridin,  
Ammonoxidation von gamma-Picolin zu 4-Cyanopyridin,  
Oxidation von Methanol zu Formaldehyd,  
Oxidation von Naphthalin und/oder O-Xylol, ggf. im Mischbetrieb, zu Phthalsäureanhydrid,  
Oxidation von Ethan zu Essigsäure,  
Oxidation von Ethanol zu Essigsäure,

Oxidation von Geraniol zu Citral,  
Oxidation von Ethen zu Ethylenoxid,  
Oxidation von Propen zu Propylenoxid,  
Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor,  
Oxidation von Glykol zu Glyoxal und  
Hydrierung von MSA zu Butandiol,  
Verwendung finden.

48. Verfahren zum Betreiben eines Mantelrohrreaktors nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Mantelrohrreaktor im Produktionsbetrieb mit einer solchen Beladung einer ersten Prozeßgaskomponente mit mindestens einer weiteren Prozeßgaskomponente betrieben wird, bei der gelegentliche Explosionen oder gar Detonationen in Kauf genommen werden.

49. Verfahren zum Betreiben eines Mantelrohrreaktors nach einem der Ansprüche 1 bis 47, dadurch **gekennzeichnet**, daß zum Anfahren des Reaktors die Konzentrationen der Prozeßgaskomponenten und ggf. weitere Parameter laufend so bemessen werden, daß die Heftigkeit sich ggf. einstellender Explosionen oder gar Detonationen diejenige für den Betriebszustand in Kauf genommener Explosionen bzw. Detonationen nicht überschreitet.

1/9

Fig. 1

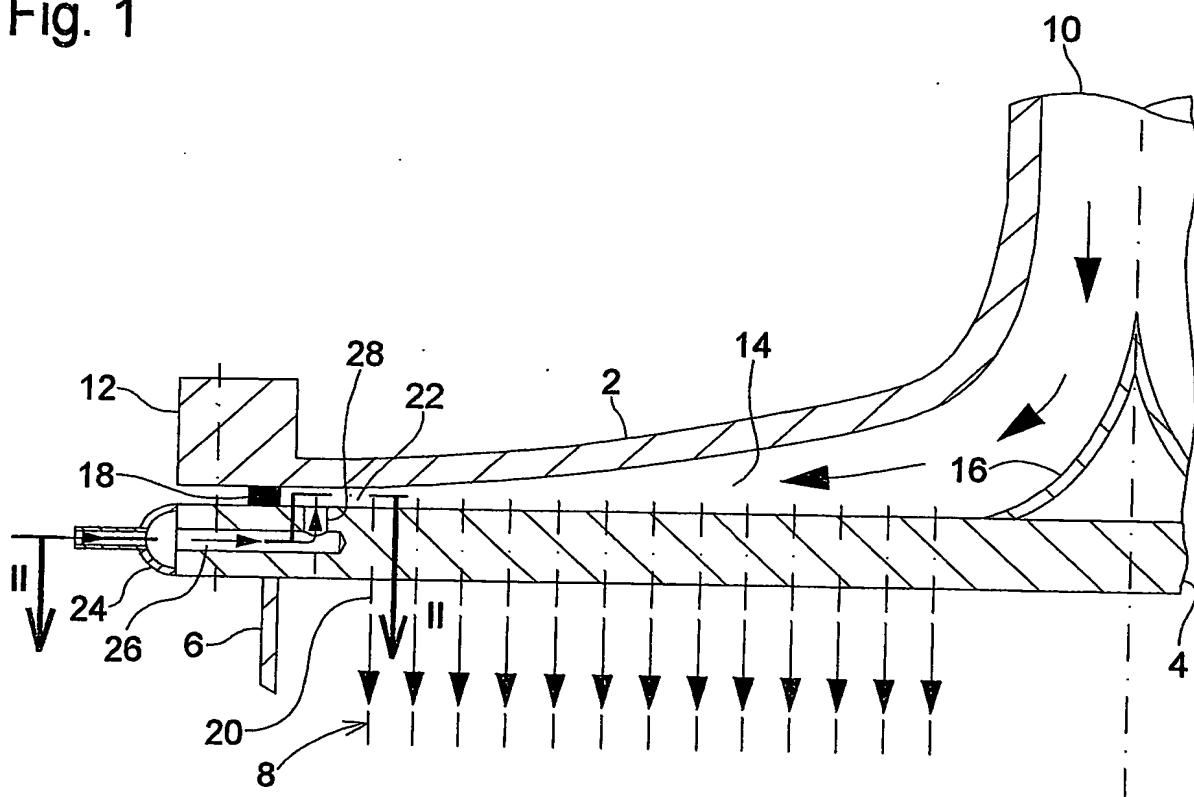


Fig. 2

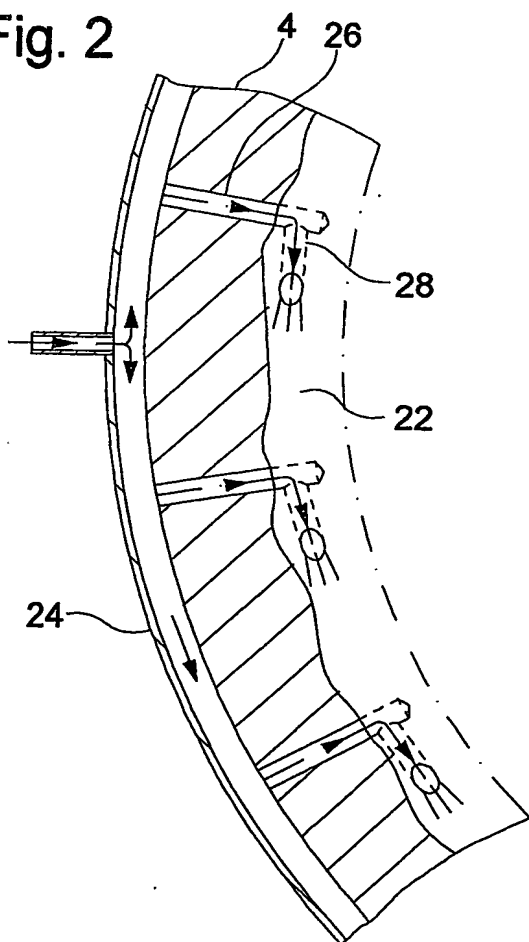


Fig. 3

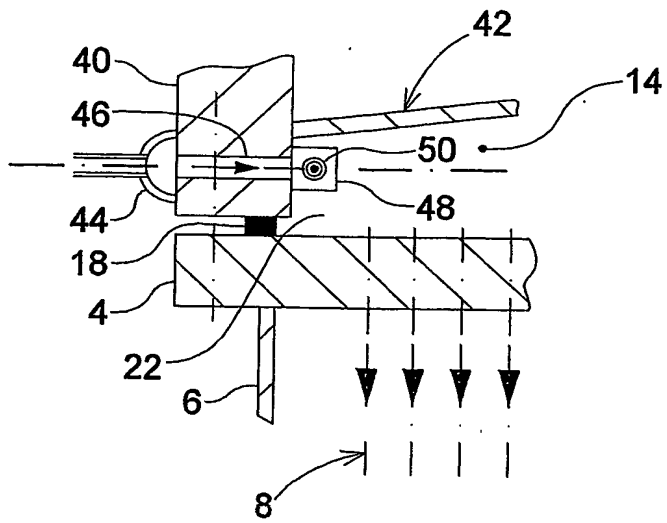
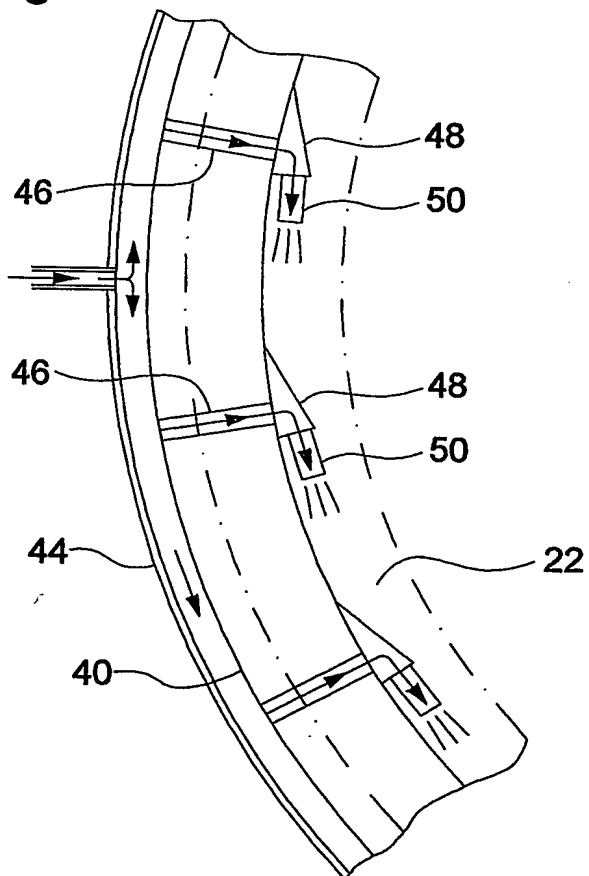


Fig. 4





**Fig. 5**

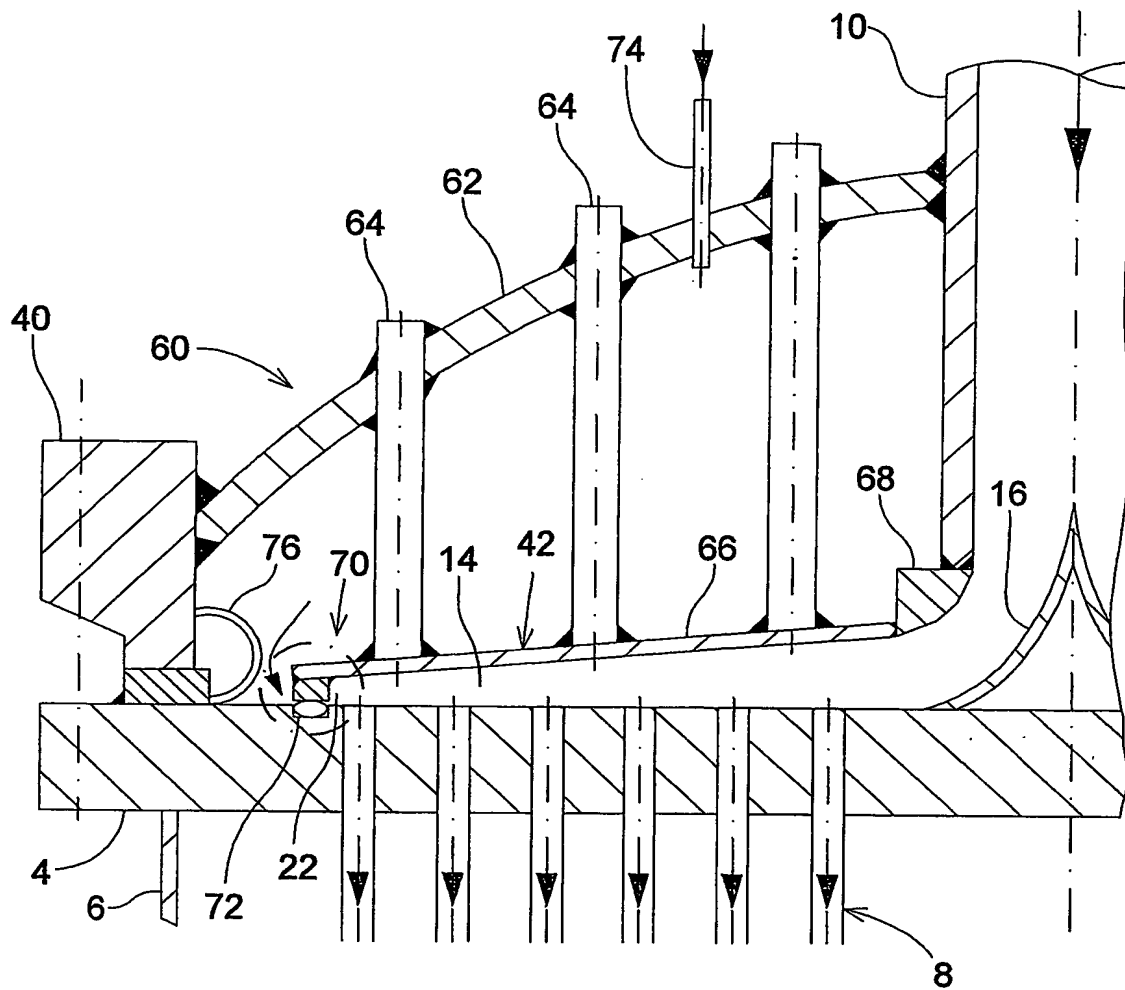


Fig. 6

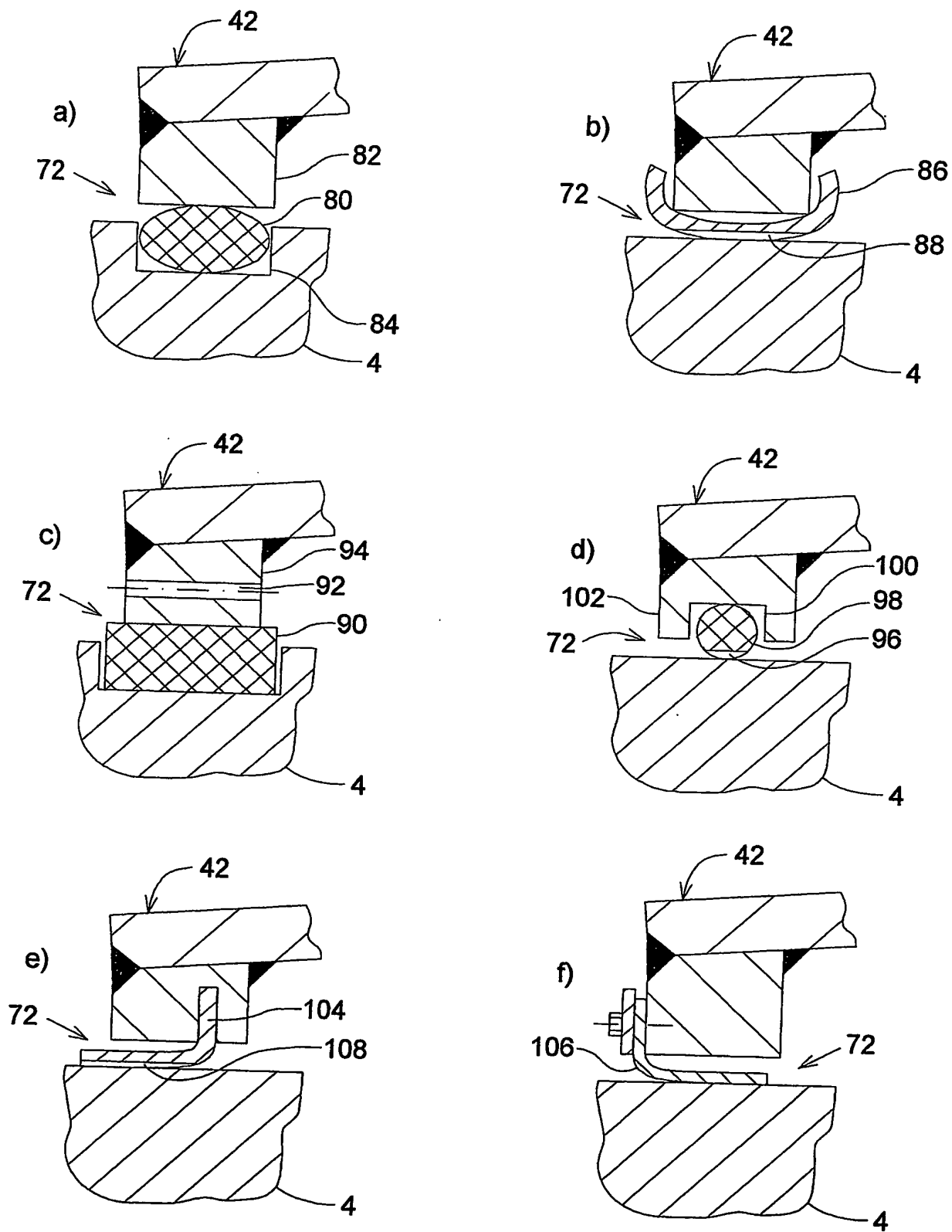
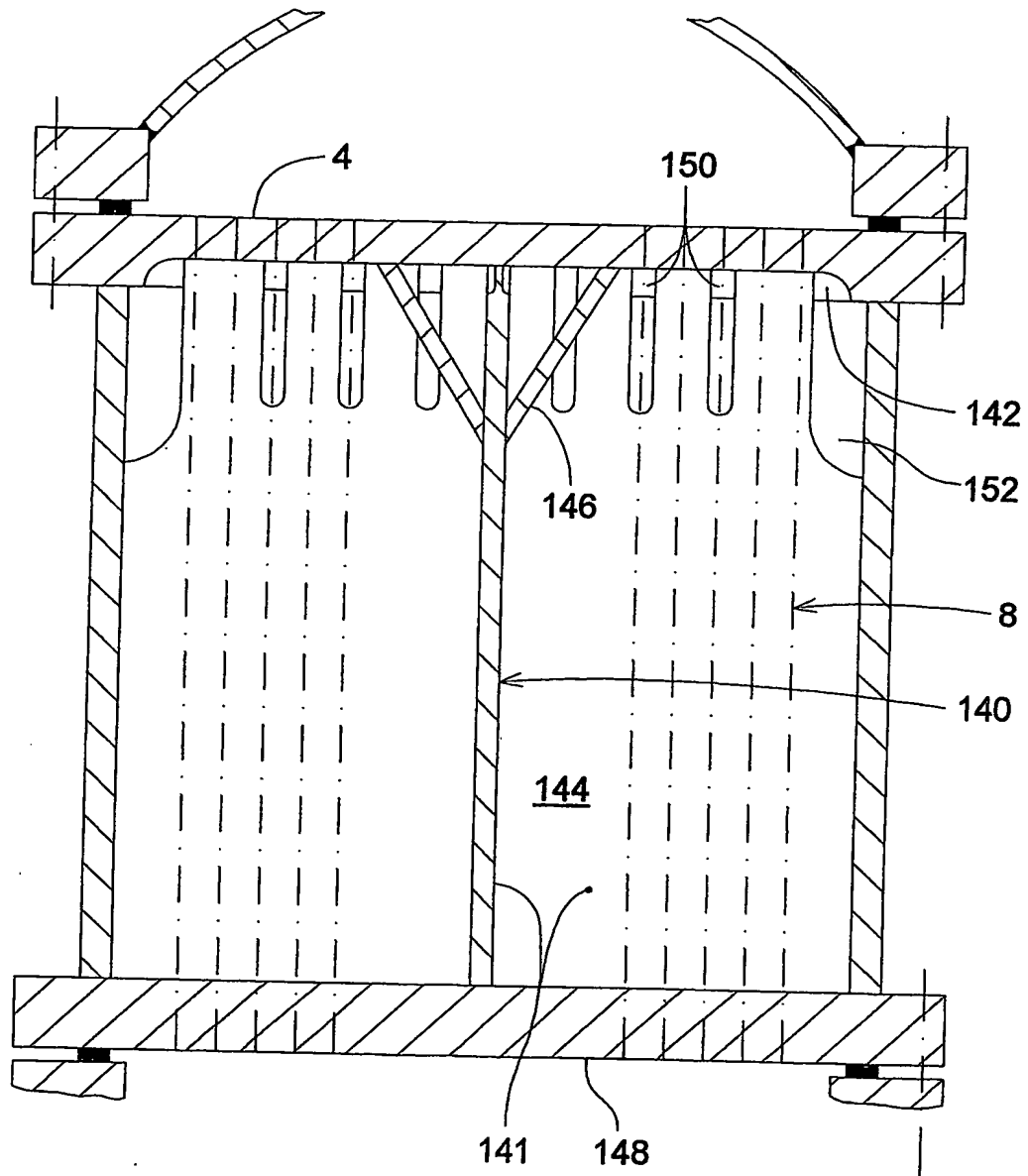




Fig. 8



**Fig. 9**

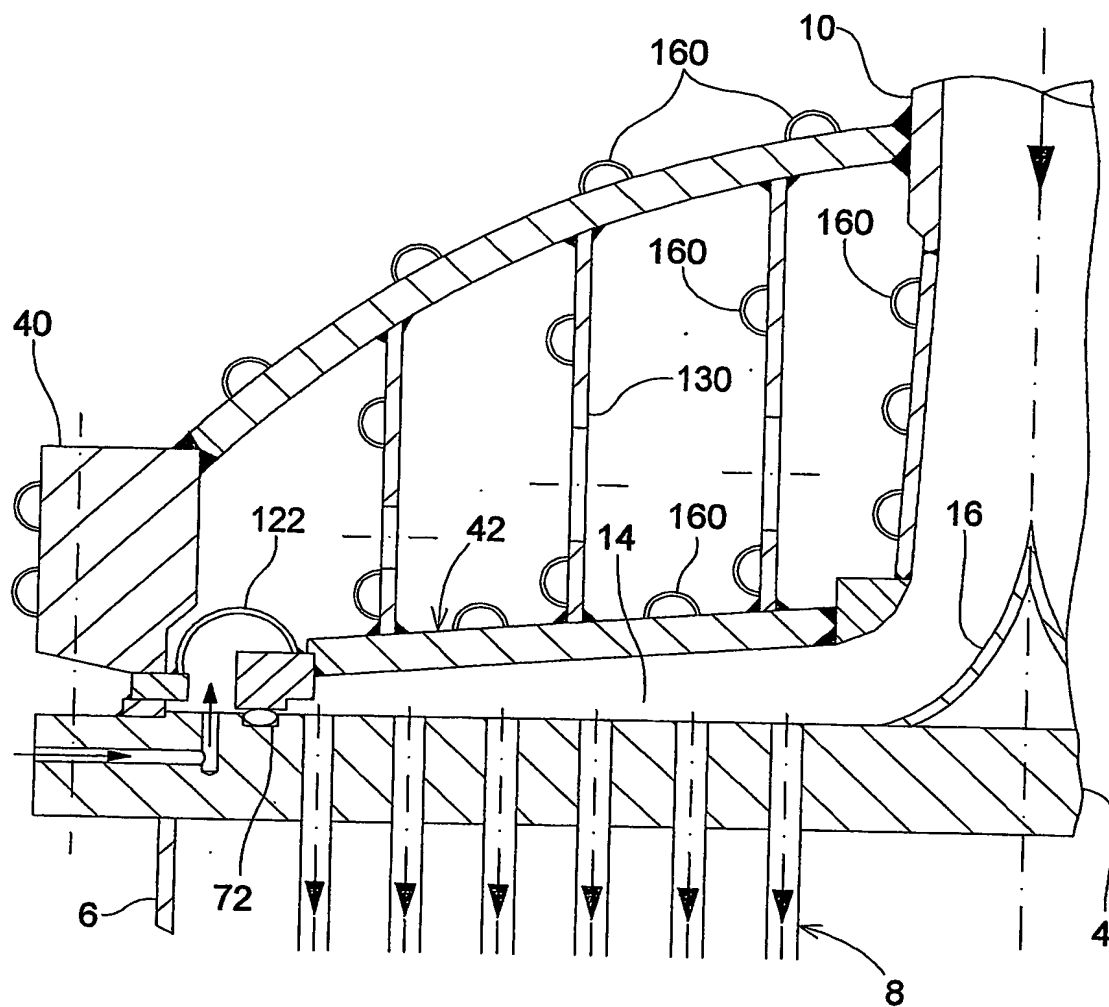


Fig. 10

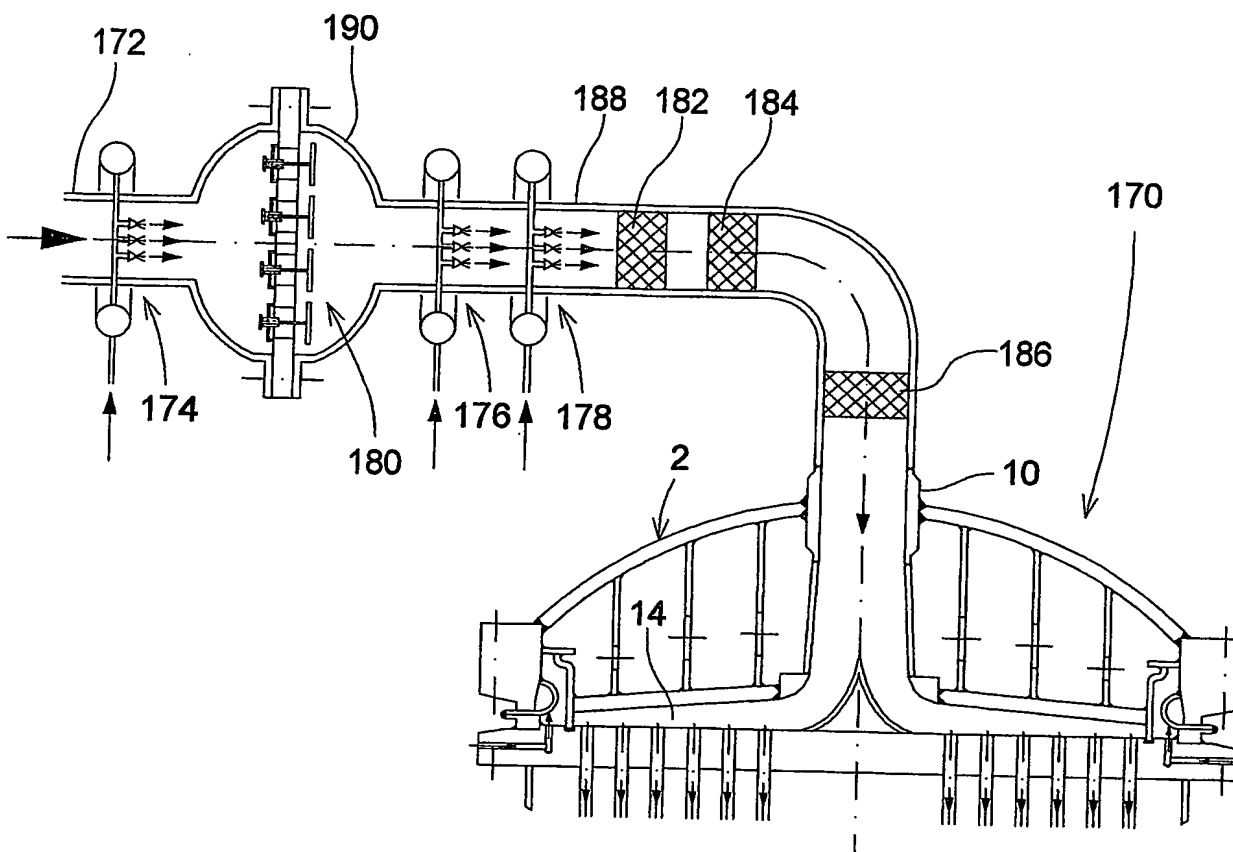
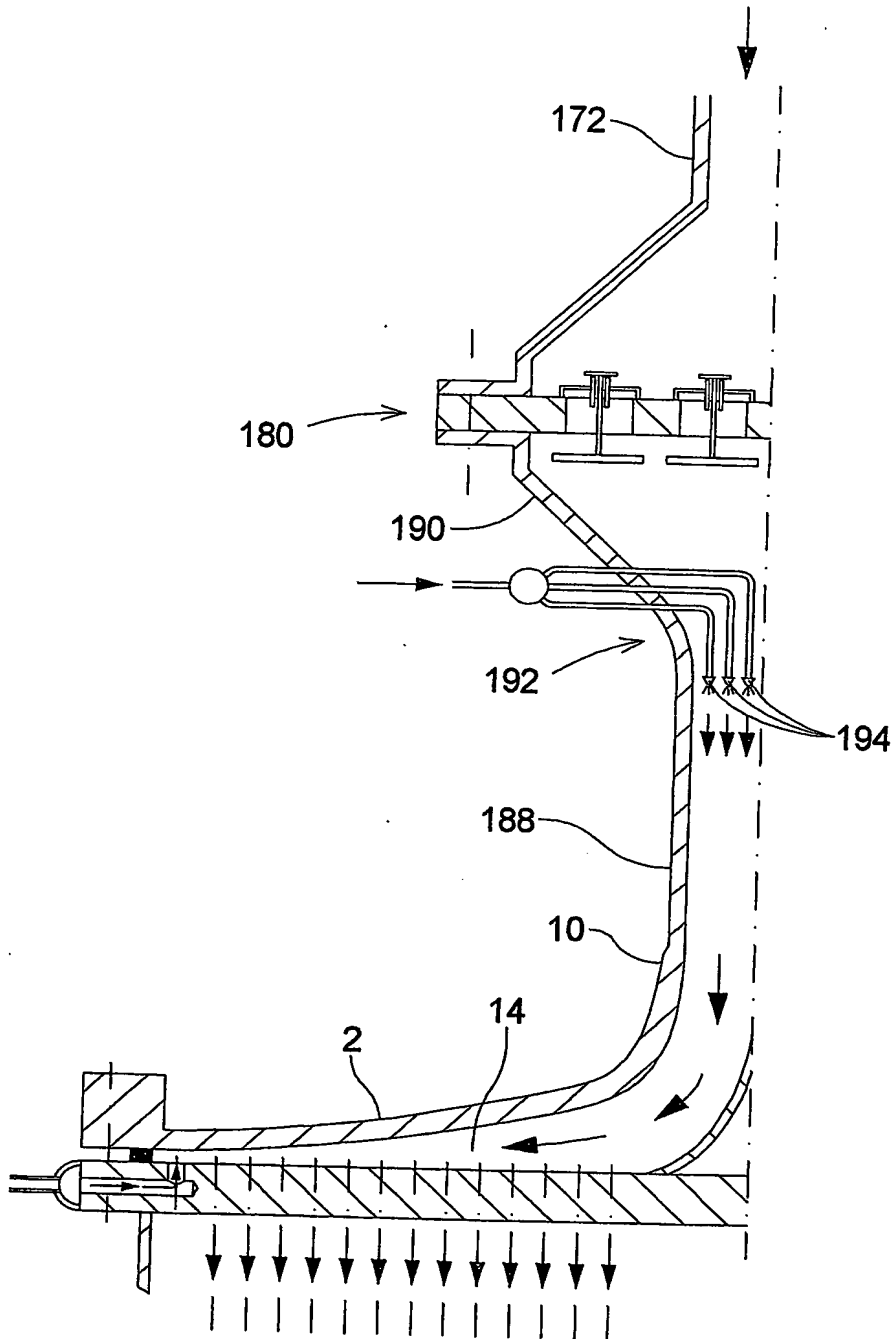


Fig. 11



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. ...

PCT/EP 03/00977

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 B01J8/06 B01J19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 B01J F28D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 85332 A (DEGGENDORFER WERFT EISENBAU ; GUETLHUBER FRIEDRICH (DE)) 15 November 2001 (2001-11-15) abstract page 2, paragraph 2 page 3, paragraph 2 page 8, paragraph 1 - page 9, paragraph 4; figures 2-4 page 10, paragraph 1 - paragraph 2; figure 5	1-3, 8, 10, 12, 22, 46-49
X	US 2003/017095 A1 (CORR FRANZ ET AL) 23 January 2003 (2003-01-23) abstract; figure 1 page 2, paragraph 28 --- -/-	1, 48, 49

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date, but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 2003

Date of mailing of the international search report

15/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomasson, P



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. 25

PCT/EP 03/00977

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

E	WO 03 022418 A (DEGGENDORFER WERFT EISENBAU ; GUETLHUBER FRIEDRICH (DE)) 20 March 2003 (2003-03-20) abstract; figure 1 page 3, paragraph 1 page 8, paragraph 2	1, 48, 49
A	DE 198 07 018 A (NESTE OY) 27 August 1998 (1998-08-27) abstract page 3, line 25 - line 31	1, 47-49

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No. 03/00977

PCT/EP 03/00977

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0185332	A	15-11-2001	DE	10021986 A1	15-11-2001
			WO	0185332 A1	15-11-2001
			EP	1292383 A2	19-03-2003
			US	2003175183 A1	18-09-2003
US 2003017095	A1	23-01-2003	DE	10232967 A1	05-12-2002
			JP	2003083289 A	19-03-2003
WO 03022418	A	20-03-2003	DE	10144857 A1	27-03-2003
			WO	03022418 A1	20-03-2003
DE 19807018	A	27-08-1998	SE	507313 C2	11-05-1998
			CN	1194969 A ,B	07-10-1998
			DE	19807018 A1	27-08-1998
			IT	MI980259 A1	25-08-1998
			SE	9700655 A	11-05-1998
			US	5969160 A	19-10-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/00977

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J8/06 B01J19/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J F28D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 85332 A (DEGGENDORFER WERFT EISENBAU ;GUETLHUBER FRIEDRICH (DE)) 15. November 2001 (2001-11-15) Zusammenfassung Seite 2, Absatz 2 Seite 3, Absatz 2 Seite 8, Absatz 1 -Seite 9, Absatz 4; Abbildungen 2-4 Seite 10, Absatz 1 - Absatz 2; Abbildung 5	1-3, 8, 10, 12, 22, 46-49
X	US 2003/017095 A1 (CORR FRANZ ET AL) 23. Januar 2003 (2003-01-23) Zusammenfassung; Abbildung 1 Seite 2, Absatz 28 --- -/--	1, 48, 49

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
  - \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
  - \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thomasson, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00977

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 03 022418 A (DEGGENDORFER WERFT EISENBAU ;GUETLHUBER FRIEDRICH (DE)) 20. März 2003 (2003-03-20) Zusammenfassung; Abbildung 1 Seite 3, Absatz 1 Seite 8, Absatz 2 -----	1,48,49
A	DE 198 07 018 A (NESTE OY) 27. August 1998 (1998-08-27) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 25 - Zeile 31 -----	1,47-49

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen

zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00977

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0185332	A	15-11-2001	DE 10021986 A1	15-11-2001
			WO 0185332 A1	15-11-2001
			EP 1292383 A2	19-03-2003
			US 2003175183 A1	18-09-2003
US 2003017095	A1	23-01-2003	DE 10232967 A1	05-12-2002
			JP 2003083289 A	19-03-2003
WO 03022418	A	20-03-2003	DE 10144857 A1	27-03-2003
			WO 03022418 A1	20-03-2003
DE 19807018	A	27-08-1998	SE 507313 C2	11-05-1998
			CN 1194969 A ,B	07-10-1998
			DE 19807018 A1	27-08-1998
			IT MI980259 A1	25-08-1998
			SE 9700655 A	11-05-1998
			US 5969160 A	19-10-1999